

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 44 38 791 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

**C 23 C 18/31**

C 23 C 18/48

C 23 C 28/02

C 23 C 14/38

H 05 K 3/02

H 01 L 21/60

// C23C 18/32,18/38,

18/50

⑯ Aktenzeichen: P 44 38 791.1

⑯ Anmeldetag: 18. 10. 94

⑯ Offenlegungstag: 25. 4. 96

⑯ Anmelder:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

⑯ Vertreter:

Effert, U., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 12489 Berlin

⑯ Erfinder:

Schulz, Ralf, Dr.rer.nat., 13465 Berlin, DE; Meyer, Heinrich, Dr., 14109 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen

⑯ Für den Einsatz in der Elektronikindustrie sind Polyimid-substrate mit Kupferschichten bekannt, die durch Zersetzen metallorganischer Verbindungen mittels Glimmentladung und nachfolgende stromlose Metallisierung des entstandenen Metallfilmes erzeugt werden. Bei Verwendung alkalischer Metallisierungsbäder werden zwar anfänglich haftfeste Metallschichten auf den Polyimidoberflächen abgeschieden, die Haftfestigkeit der Metallschichten zum Polyimid wird jedoch bei einem Kontakt des Metalls mit wäßrig-alkalischen Lösungen erheblich beeinträchtigt. Die Verringerung der Haftfestigkeit kann durch Verwendung saurer oder neutraler stromloser Metallisierungsbäder zur Erzeugung der zweiten Metallschicht vermieden werden.

DE 44 38 791 A 1

DE 44 38 791 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen.

Polyimid wird seit langem als Substratmaterial in der Elektronikindustrie für die Herstellung von Leiterplatten, Hybridschaltungen, Halbleiterträgern (chip carrier, multi-chip-Modulen) und anderen Bauelementen eingesetzt. Dieses Material weist gegenüber herkömmlichen Materialien, wie beispielsweise Epoxidharzen, erhebliche Vorteile auf. Beispielsweise ist dessen thermische Beständigkeit höher, so daß die Längenausdehnung des Materials bei thermischer Belastung geringer ist als bei herkömmlichen Materialien. Ferner verfügen Polyimide über bessere elektrische Isolationswerte.

Für den Einsatz als Substratmaterial in Halbleiterträgern können Vorprodukte des Polyimids auf einen geeigneten Träger durch ein spin-coating-Verfahren in dünner Schicht aufgebracht und anschließend zu Polyimid umgesetzt werden. In die derart gebildeten Schichten können einfach und reproduzierbar feinste Löcher geätzt werden, die zur Verbindung mehrerer Metallisierungsebenen dienen.

Zur Herstellung von Polyimidlaminaten, beispielsweise für die Leiterplattenherstellung, wurden in der Vergangenheit meist mit Kupferfolien kaschierte Polyimidfolien verwendet. Aus den Kupferschichten werden die Leiterzüge meist durch Ätzprozesse gebildet. Hierzu werden Verfahrenstechniken eingesetzt, die in der Literatur vielfach beschrieben sind (beispielsweise im Handbuch der Leiterplattentechnik, Hrsg. G. Herrmann, Band 2, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1991). Derartige Verfahren sind zur Herstellung von Leiterplatten zwar grundsätzlich geeignet, jedoch liegt die Breite der feinsten mit derartigen Techniken reproduzierbar herstellbaren Leiterzüge im Bereich von etwa 100 µm. Die Kupferfolien werden in herkömmlicher Weise durch Verkleben mit den Polyimidoberflächen verbunden. Jedoch erweicht die Kleberschicht bei thermischer Behandlung, beispielsweise beim Löten der Leiterplatten, und ist auch gegenüber den chemischen Bädern, die für die Metallisierung von Löchern in den Polyimidlaminaten eingesetzt werden, nicht ausreichend beständig.

Um die Kleberschichten zu vermeiden, wurde die dem Fachmann geläufige "cast-on"-Technik zur Herstellung kleberfreier Polyimidlamine entwickelt, bei der flüssige Polyamidsäurelösung vor der Dehydratisierung und Cyclisierung zum Polyimid auf eine Kupferfolie aufgegossen wird. Nach der Bildung des Polyimids auf der Kupferfolie entsteht auf diese Weise ein haftfester Polymer/Metall-Verbund.

Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, daß nur relativ dicke, beispielsweise 17 µm dicke, Kupferfolien verwendet werden können. Ferner ist dieses Material außerordentlich teuer.

Mit dünnen Kupferfolien beschichtete Polyimidlamine wurden zwar hergestellt; jedoch ist der Aufwand zur Herstellung dieser Lamine außerordentlich hoch, so daß deren Materialkosten auch beträchtlich sind. Die Kupferfolien sehr empfindlich gegen mechanische Einwirkung sind. Im Falle der "cast-on"-Technik können derartig dünne Kupferfolien überhaupt nicht eingesetzt werden, da sich das Laminat bei der Herstellung stark verwerfen würde.

Feinere Leiterzüge sind daher allenfalls dadurch erzeugbar, daß keine mit Kupferfolien an der Oberfläche versehenen Lamine als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Die Leiterzüge werden in diesem Fall durch Metallabscheidung direkt auf den Oberflächen gebildet. Durch Sputtern oder Metallverdampfung bzw. mittels chemischer Methoden hergestellte kleberfreie Polyimidsubstrate haben sich bei der Leiterplattenherstellung bislang nicht durchsetzen können. Insbesondere bei Anwendung chemischer Methoden tritt der Nachteil der größeren Wasseraufnahme von Polyimid gegenüber anderen Polymeren in den Vordergrund. Es hat sich beispielsweise gezeigt, daß die Haftfestigkeit von ganz flächig auf Polyimidfolien stromlos und elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten zur Polyimidoberfläche bei thermischer Behandlung, beispielsweise beim Löten, erheblich verringert oder gänzlich aufgehoben wird. Um das Auftreten von blasenförmigen Abhebungen bei der thermischen Behandlung zu vermeiden, wird generell vorgeschlagen, die beschichteten Polyimidfolien nach der Abscheidung zu tempern.

Die Temperungsbehandlung reicht jedoch nicht aus, das Auftreten von Blasen zu verhindern, wenn beidseitig und ganzflächig mit Kupferschichten versehene Polyimidfolien einer thermischen Behandlung ausgesetzt werden. In diesem Fall kann die eingeschlossene Feuchtigkeit, die vom chemischen Metallisierungsprozeß herrührt, bei der Temperungsbehandlung nicht mehr entweichen, so daß diese bei der thermischen Behandlung explosionsartig aus der Polyimidfolie austritt und die Kupferbeschichtung von der Polyimidoberfläche abhebt.

Aus den vorgenannten Gründen wurden andere Verfahren zur haftfesten Metallisierung von Polyimidsubstraten entwickelt.

Wegen der Anforderung, eine ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschichten auch während und nach einer thermischen Beanspruchung der Substrate zu erreichen, wurden Vakuumverfahren zur Metallisierung eingesetzt. Die Metallabscheidung durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels Glimmentladung stellt hierzu eine überlegene Verfahrensweise dar. In DE 35 10 982 A1 wird ein solches Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Strukturen auf Nichtleitern, beispielsweise Polyimidfolien, durch Abscheidung metallischer Filme auf den Nichtleiteroberflächen durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladungzone offenbart. Die abgeschiedenen Metallfilme dienen vorzugsweise als katalytisch aktive Keimschichten zur nachfolgenden stromlosen Metallisierung der Oberflächen.

In DE 37 44 062 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Fluor-Polymeren oder thermoplastischen Kunststoffen durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung beschrieben.

In DE 38 06 587 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Polyimid durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung beschrieben.

Mit diesen Verfahren ist es möglich, haftfeste Metallschichten auf Polyimidoberflächen zu erzeugen, wenn auf der ersten mittels Glimmentladung erzeugten Metallschicht weitere Metallschichten aus stromlosen und elek-

trölytischen Metallisierungsbädern abgeschieden werden. In den genannten Dokumenten zum Stand der Technik werden für die stromlose Metallisierung übliche Kupfer- oder Nickelbäder angegeben.

Es hat sich nun herausgestellt, daß eine ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschichten auf der Polyimidoberfläche dann nicht gegeben ist, wenn das beschichtete Substrat nach der erforderlichen Temperungsbehandlung und vor oder während des Testversuches zur Bestimmung der Haftfestigkeit mit wäßrig-alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Als wäßrig-alkalische Lösungen kommen beispielsweise die Entwicklungs- und Strip-Lösungen im Strukturierungsprozeß mit Photoresisten in Betracht, um Leiterstrukturen aus den ganzflächig abgeschiedenen Metallschichten zu bilden. Eine nachträgliche Temperungsbehandlung kann die durch Kontakt mit der wäßrig-alkalischen Lösung verursachte Verringerung der Haftfestigkeit nicht mehr rückgängig machen.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zu finden, mit dem es gelingt, haftfest Metallschichten auf Polyimidoberflächen abzuscheiden, um insbesondere feinste Leiterzugstrukturen zu erzeugen und wobei die Haftfestigkeit der Metallschichten auf den Oberflächen durch nach deren Abscheidung erfolgendem Kontakt mit wäßrig-alkalischer Lösung nicht beeinträchtigt wird.

Das Problem wird gelöst durch Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Derartig die Haftfestigkeit erhaltende Metallschichten können in einem Verfahren mit folgenden wesentlichen Verfahrensschritten erzeugt werden:

- Abscheiden einer ersten Metallschicht durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels Glimmentladung.
- Abscheiden einer zweiten Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem sauren oder neutralen Metallisierungsbad durch stromlose Abscheidung.

Die mittels Glimmentladung abgeschiedene erste Metallschicht besitzt ungewöhnliche Eigenschaften: Bei Einstellung entsprechender Abscheidungsparameter sind sie glatt und hochglänzend. Durch Reiben an der Oberfläche dieser Schichten kann jedoch ein Teil des Metallfilmes leicht entfernt werden. Dieser Anteil der Schicht weist eine geringe Haftfestigkeit zur Polyimidoberfläche auf. Mittels hochauflöster Elektronenmikroskopie (Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie) konnte festgestellt werden, daß die abgeschiedene Schicht ein relativ kompaktes Gefüge von kugelförmigen Partikeln aufweist, die auch untereinander offensichtlich nur geringe Bindungskräfte besitzen.

Durch Abscheiden einer zweiten Metallschicht aus einer sauren oder neutralen stromlosen Metallisierungslösung kann dieser obere lockere Anteil der ersten Metallschicht verfestigt werden, ohne aber die Haftfestigkeit zwischen den fest haftenden Anteilen der ersten Metallschicht und der Polyimidoberfläche zu beeinträchtigen. Bei Verwendung der sauren oder neutralen Bäder ergibt sich daraus ferner, daß der Haftverbund zwischen den abgeschiedenen Metallschichten und der Polyimidoberfläche durch Kontakt mit wäßrig-alkalischen Lösungen nicht verringert wird. Darüber hinaus nimmt Polyimid bei der chemischen Abscheidung deutlich weniger Feuchtigkeit auf als bei den bekannten Verfahren, so daß nach der Behandlung auch weniger Hydroxylionen im Material zurückbleiben, die insbesondere bei thermischer Belastung des Substrats hydrolytisch wirken und den Haftverbund schwächen könnten.

Es wurde festgestellt, daß die besten Ergebnisse mit stromlosen Metallisierungsbädern mit einem pH-Wert zwischen 2 und 6 erreicht werden.

Als Metallisierungsbäder zur stromlosen Abscheidung kommen insbesondere Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Palladium- oder Legierungsbäder dieser Metalle in Betracht.

Besonders geeignet ist eine Nickel/Bor-Legierungsschicht als zweite Metallschicht, da diese zur Erzeugung der Metallstrukturen aus der ganzflächigen Metallschicht leicht geätzt werden kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird als zweite Metallschicht eine sehr dünne Palladiumschicht stromlos abgeschieden, die durch Ätzen leicht entfernt werden kann, und darauf ebenfalls stromlos eine dritte Metallschicht aus einem sauren oder neutralen Kupferbad.

Als mittels Glimmentladung abgeschiedene erste Metallschicht ist insbesondere Palladium geeignet, da dieses katalytisch für die nachfolgende stromlose Metallisierung wirkt. Werden andere Metalle zur Abscheidung der ersten Metallschicht verwendet, wird das Substrat vor der stromlosen Metallisierung in eine Aktivierungslösung, beispielsweise eine Palladiumchloridlösung, getaucht.

Nachfolgend werden exemplarische Ausführungsformen der Erfindung beschrieben:

Als Polyimidsubstrate kommen verschiedene Materialien in Betracht: Neben Polyimidfolien als solchen können diese auch verpreßt mit anderen Trägermaterialien, wie beispielsweise FR4-Material (Epoxidharz/Glasfaser) und Kupferfolien, in einem Schichtlaminat verwendet werden. Ferner können plattenförmige Polyimidsubstrate ebenso wie spin-coating-Schichten nach dem erfundungsgemäßen Verfahren beschichtet werden. Unter Polyimid ist hierbei auch solches Material zu verstehen, das aus gelöstem und/oder nachgehärtetem Polyimid erzeugt wird. Darüber hinaus können Polyimide mit unterschiedlicher chemischer Struktur eingesetzt werden. Bei KAPTON H. Warenzeichen der Firma DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, Del., USA, handelt es sich beispielsweise um ein Kondensationspolymerisationsprodukt von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) mit Diaminodiphenylether (DDE). UPLEX. Warenzeichen der Fa. UBE Industries, Tokio, Japan dagegen ist aus einem Kondensationsprodukt aus 3,4,3',4'-Biphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) mit DDE (UPLEX-R) oder mit p-Phenyldiamin (PPD) (UPLEX-S) hergestellt.

Vor der Abscheidung der ersten Metallschicht mittels Glimmentladung werden gegebenenfalls Löcher in das Polyimidsubstrat gesanzt, gebohrt oder geätzt. Danach wird das perforierte Substrat gereinigt, beispielsweise

mit einer Netzmittel enthaltenden wäßrigen Lösung.

Anschließend können die zu beschichtenden Oberflächen mittels Glimmentladung vorbehandelt werden. Beispielsweise werden die Oberflächen angeätzt, gereinigt und/oder mit reaktiven Gruppen funktionalisiert, indem die Gase mit den chemischen Gruppen an der Polyimidoberfläche reagieren. Die Behandlungsbedingungen für die Vorbehandlung sind beispielsweise in DE 37 44 062 A1 angegeben. Vorzugsweise werden die Oberflächen in Sauerstoff oder in einem Sauerstoff/Argon- oder Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch angeätzt.

Die erste Metallschicht, die auch katalytisch aktiv und haftungsvermittelnd wirkt, wird auf die derart vorbehandelten Oberflächen durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen aufgebracht. Dabei entsteht, abhängig von den Beschichtungsbedingungen, eine dünne Metallschicht mit einer Schichtdicke von 0,01 µm bis 1 µm.

Zur Bildung der ersten Metallschicht werden insbesondere flüchtige Palladium-, Kupfer-, Gold- oder Platinverbindungen oder deren Mischungen in der Glimmentladung zersetzt.

Palladium hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt. Hierbei entstehen für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkende Metallschichten, so daß eine weitere Aktivierung dieser Metallschichten, beispielsweise mit edelmetallhaltigen Lösungen, meist nicht erforderlich ist.

Als flüchtige Metallverbindungen kommen die in den Druckschriften DE 35 10 982 A1, DE 37 44 062 A1, DE 38 06 587 A1, DE 37 16 235 A1 und DE 38 28 211 C2 beschriebenen Verbindungen, beispielsweise Kupferhexafluoracetylacetonat, Dimethyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Platin, Dimethyl-Gold-acetylacetonat, 2-Perfluorbuten-2-Silber, 2-Perfluorpropen-1-Silber, Pentafluorphenyl-Silber und insbesondere  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladium-(II), zum Einsatz. Die dort angegebenen Abscheidungsbedingungen sind auf die Erzeugung der Metallschichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsprechend übertragbar.

Für die Metallisierung werden normale Parallelplattenreaktoren verwendet, die als Tunnel- oder Rohrreaktoren ausgebildet sind. Die Glimmentladung kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom (Hochfrequenz im kHz- oder MHz-Bereich) erzeugt werden. Der Druck in der Behandlungskammer beträgt im allgemeinen 0,1 – 50 hPa. Meist wird eine nahe bei Raumtemperatur liegende Temperatur am Laminat durch Variation der elektrischen Leistung der Glimmentladung eingestellt.

Auf diese Grundmetallschicht kann die zweite Metallschicht, beispielsweise eine Palladium-, eine Nickel/Bor-Legierungs- oder Kupferschicht, durch stromlose Metallisierung aus einem sauren oder neutralen Bad aufgebracht werden. Es kommen jedoch auch die Metalle Gold und Kobalt oder deren Legierungen sowie Nickel oder andere Legierungen des Nickels oder Kobalts in Betracht. Zum volladditiven Metallaufbau wird bevorzugt Palladium stromlos abgeschieden.

Wird Palladium zur Erzeugung der Leiterzüge nach einer anderen Verfahrensweise als der Additiv-Technik, wie beispielsweise dem Semiadditiv-Verfahren, als zweite Metallschicht aufgebracht, muß darauf geachtet werden, daß diese Palladiumschicht nur in geringer Schichtdicke abgeschieden wird. Dies ist erforderlich, da Palladium nur schwierig ätzbar ist und daher nur dann einfach von den Oberflächen entfernt werden kann, wenn das Ätzmittel die Schicht durch Poren durchdringen und die Palladiumschicht von unten her abheben kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die folgenden stromlosen Metallisierungsbäder bevorzugt eingesetzt:

#### 1. Stromloses Nickelbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Phosphor-Schichten

Nickelsulfat (NiSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O)	25 – 30 g/l
Natriumhypophosphit	30 g/l
Citronensäure	2 g/l
Essigsäure	5 g/l
Aminoessigsäure	10 g/l
Blei als Bleiacetat	2 mg/l
pH-Wert	6,2
Temperatur	80 – 84 °C

Die Nickel/Phosphor-Schicht enthält etwa 4 Gew.-% Phosphor.

Anstelle von Nickelsalzen können auch Kobaltsalze zur Abscheidung von Kobalt/Phosphorschichten oder eine Mischung von Nickel- mit Kobaltsalzen zur Abscheidung von Nickel/Kobalt/Phosphor-Schichten verwendet werden.

55

60

65

## 2. Stromlose Nickelbäder mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Bor-Schichten

2a. Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	25 g/l	
Dimethylaminoboran	4 g/l	5
Natriumsuccinat	25 g/l	
Natriumsulfat	15 g/l	
pH-Wert	5,0	
Temperatur	60°C	
2b. Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	40 g/l	10
Dimethylaminoboran	1-6 g/l	
Natriumcitrat	20 g/l	
Milchsäure (85gew.-%ig)	10 g/l	
pH-Wert	7,0	15
Temperatur	40°C	
2c. Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	50 g/l	
Dimethylaminoboran	2,5 g/l	
Natriumcitrat	25 g/l	
Milchsäure (85gew.-%ig)	25 g/l	20
Thiodiglykolsäure	1,5 mg/l	
pH-Wert	6-7	
Temperatur	40°C	

Es können auch Bäder mit Nickelchlorid oder Nickelacetat anstelle von Nickelsulfat verwendet werden. Als Reduktionsmittel ist auch Diethylaminoboran anstelle von Dimethylaminoboran geeignet.

## 3. Stromlose Palladiumbäder mit Ameisensäure bzw. deren Derivaten als Reduktionsmittel

3a. Palladiumacetat	0,05 Mol/l	30
Ethylendiamin	0,1 Mol/l	
Natriumformiat	0,2 Mol/l	
Bernsteinsäure	0,15 Mol/l	
pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	5,5	35
Temperatur	67°C	
3b. Palladiumdichlorid	0,5 Mol/l	
2-Diethylaminoethylamin	0,6 Mol/l	
Methansäureethylester	0,3 Mol/l	
Kaliumdihydrogenphosphat	0,2 Mol/l	40
pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	6,0	
Temperatur	70°C	
3c. Palladiumacetat	0,05 Mol/l	
1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan	0,1 Mol/l	45
Natriumformiat	0,3 Mol/l	
Bernsteinsäure	0,1 Mol/l	
pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	5,9	
Temperatur	59°C	50

## 4. Stromloses Kupferbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel

4a. Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	0,06 Mol/l	
N-(Hydroxyethyl)-ethylendiamintriacetat Trinatriumsalz	0,074 Mol/l	55
Natriumdihydrogenhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	0,34 Mol/l	
pH-Wert	6	
Temperatur	65°C	
4b. Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	0,04 Mol/l	60
N-(Hydroxyethyl)-ethylendiamintriacetat Trinatriumsalz	0,05 Mol/l	
Natriumdihydrogenhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	0,34 Mol/l	
pH-Wert	3	
Temperatur	68°C	65

Außer den genannten Bädern können auch weitere Badtypen oder Bäder zur Abscheidung anderer Metalle verwendet werden, wenn diese sauer oder neutral sind, d. h. einen pH-Wert unterhalb von etwa 8, vorzugsweise

zwischen 2 und 6, aufweisen.

Auf die zweite Metallschicht können weitere Metallschichten aus stromlosen oder elektrolytischen Metallisierungsbädern niedergeschlagen werden. Wenn die zweite Metallschicht bereits eine ausreichende Schichtdicke aufweist, so daß sie porenfrei ist, können die darauf abgeschiedenen Metallschichten auch mit alkalischen Metallisierungsbädern erzeugt werden. Hierzu kommen grundsätzlich alle abscheidbaren Metalle in Frage. Es werden die üblichen stromlosen und elektrolytischen Bäder eingesetzt.

Zur Erzeugung der Leiterzüge können unterschiedliche Verfahrensalternativen zur Anwendung kommen:

#### A. "Lift-Off"-Verfahren

10

(Substrat Polyimid-Folie, KAPTON E, DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, Del., USA)

1. Beschichten einer perforierten KAPTON-Folie mit flüssigem Photoresist, belichten, entwickeln in 1 %iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

15 2. Vorbehandeln mittels Glimmentladung:

Gas: Sauerstoff

Druck: 0,25 hPa,

Gasfluß: 100 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Hochfrequenzleistung: 1000 W,

20

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

3. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladium- (II),

Gas: Ar/O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, jeweils in einer Mischung 3:1,

Druck: 0,1 hPa,

25

Gasfluß: 25 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Verdampfertemperatur: 45°C,

Behandlungszeit: 10–15 Minuten,

4. Gegebenenfalls stromlos Palladium in einem Bad mit Ameisensäure als Reduktionsmittel abscheiden:

Temperatur: 70°C,

30

pH-Wert: 6,0

Behandlungszeit: 5–8 Minuten,

5. Photomask in Aceton entfernen,

6. Leiterbahnaufbau mit stromloser Palladiumabscheidung wie Verfahrensschritt 4. bis zur gewünschten Schichtdicke.

35

Der Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß an den Stellen, an denen keine Leiterzüge gebildet werden, lediglich das zur Erzeugung der Lochmaske verwendete Metall aufgebracht und später wieder entfernt wird. Es wird an diesen Stellen jedoch keine für die Leiterzug-Erzeugung verwendete Metallschicht durch Zersetzen der flüchtigen Metallverbindungen in der Glimmentladung abgeschieden. Daher können sich an diesen Stellen keine Metallkontaminationen an der Laminatoberfläche bilden, so daß der Isolationswiderstand zwischen den Leiterzügen besonders hoch ist.

Die Grund-Metallschichten auf den Photomasken-Bereichen werden so dünn gewählt, beispielsweise etwa 0,1  $\mu\text{m}$ , daß deren Entfernung zusammen mit den darunter liegenden Photomasken leicht gelingt, d. h. ohne daß einzelne Stellen der Polymerfilme auf den Laminatoberflächen zurückbleiben. Zur Entfernung der Polymerfilme werden übliche chemische Lösungen verwendet.

#### B. Volladditiv-Technik

1. Vorbehandeln einer perforierten UPILEX S-Folie in der Glimmentladung:

50

Gas: Sauerstoff

Druck: 0,25 hPa,

Gasfluß: 100 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Hochfrequenzleistung: 1000 W,

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

55

2. Pd-Abscheiden in der Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladium- (II),

Gas: Ar/O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, jeweils in einer Mischung 3:1,

Druck: 0,1 hPa,

Gasfluß: 25 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

60

Verdampfertemperatur: 45°C,

Behandlungszeit: 10–15 Minuten,

3. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, entwickeln in 1%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung,

4. Im Resistkanal volladditiv stromlos Palladium in einem Bad mit Ameisensäure als Reduktionsmittel abscheiden:

65

Temperatur: 70°C,

pH-Wert: 6,0

Behandlungszeit je nach gewünschter Schichtdicke.

5. Trockenfilmresist in Aceton entfernen.

6. Palladium-Differenzätzten mit verdünnter  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ -Lösung.

Falls die Grund-Metallschicht bereits eine ausreichende Leitfähigkeit aufweist, kann die zweite Metallschicht in den Resistkanälen auf elektrolytischem Wege aufgebracht werden.

## C. Subtraktiv-Technik/Panel-Plating, Substrat Polyimid-Folie, KAPTON H

5

## 1. Vorbehandeln der perforierten Folie mittels Glimmentladung:

Gas: Sauerstoff

Druck: 0,25 hPa,

Gasfluß: 100 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

10

Hochfrequenzleistung: 1000 W,

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

## 2. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladium- (II),

15

Gas: Ar/O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, jeweils in einer Mischung 3:1,

Druck: 0,1 hPa,

Gasfluß: 25 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Verdampfertemperatur: 45°C,

Behandlungszeit: 10 – 15 Minuten,

## 3. Nickel/Bor aus einem schwach sauren Nickel/Bor-Bad stromlos abscheiden mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel:

20

Temperatur: 40°C,

Behandlungszeit: 2 Minuten,

## 4. Elektrolytisch Kupfer in einem schwefelsauren Kupferbad abscheiden:

25

Cupracid BL (Fa. Atotech Deutschland GmbH, Berlin, DE)

Stromdichte: 2 A/dm<sup>2</sup>,5. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, entwickeln in 1%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung,

## 6. Abätzen der Kupfer- und der Nickel/Bor-Schicht:

Ätzlösung:  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  mit 120 g/l Cu ges., 3% HCl, mit Wasser 1 : 1 verdünnt,

30

## 7. Abätzen der Palladiumschicht:

Ätzlösung:  $\text{HNO}_3$ , konz. /HCl, konz. in einer Mischung 3:1, mit Wasser 1 : 1 verdünnt,

Temperatur: Raumtemperatur,

Behandlungszeit: 15 Sekunden,

## 8. Trockenfilmresist in Aceton entfernen.

35

## D. Semiadditiv-Technik/Pattern-Plating mit Nickel/Bor- oder Kupferschicht als zweiter Metallschicht

## 1. Vorbehandeln einer perforierten Polyimid-Platte mittels Glimmentladung:

Gas: Sauerstoff

40

Druck: 0,25 hPa,

Gasfluß: 100 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Hochfrequenzleistung: 1000 W,

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

## 2. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:

45

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladium- (II),Gas: Ar/O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, jeweils in einer Mischung 3:1,

Druck: 0,1 hPa,

Gasfluß: 25 Norm-cm<sup>3</sup>/min,

Verdampfertemperatur: 45°C,

50

Behandlungszeit: 10 – 15 Minuten,

## 3. Stromlos Nickel/Bor aus einem Nickel/Bor-Bad mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel abscheiden:

Temperatur: 40°C,

55

Behandlungszeit: 2 Minuten,

alternativ: Kupfer aus einem schwach sauren oder neutralen stromlosen Kupferbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel abscheiden.

4. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, entwickeln in 1%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung,

## 5. Leiterbahnaufbau mittels elektrolytischer Kupferabscheidung,

60

6. Metallresistschicht abscheiden (beispielsweise Zinn),

## 7. Abätzen der Kupfer- bzw. der Nickel/Bor-Schicht:

Ätzlösung:  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  mit 120 g/l Cu ges., 3% HCl, mit Wasser 1 : 1 verdünnt,

## 8. Abätzen der Palladiumschicht:

65

Ätzlösung:  $\text{HNO}_3$ , konz. /HCl, konz. in einer Mischung 3:1, mit Wasser 1 : 1 verdünnt,

Temperatur: Raumtemperatur,

Behandlungszeit: 15 Sekunden,

## 9. Trockenfilmresist in Aceton entfernen.

In den vorgenannten Beispielen werden ausnahmslos haftfeste Metallschichten erhalten, die auch nach einer thermischen Behandlung, beispielsweise einem Lötverfahren, oder nach bzw. während einer Behandlung mit wäßrig-alkalischen Lösungen, wie beispielsweise einer Entwickler- oder Striplösung für einen Photoresistfilm, ihre Haftfestigkeit zur Polyimidoberfläche beibehalten.

5 Die Haftfestigkeit der erhaltenen Metallschichten auf dem Substrat wird insbesondere durch Wärmebehandlungen nach der Abscheidung dickerer Metallschichten erhöht.

Wird dagegen beispielsweise in dem vorgenannten Beispiel 4 (Semiadditiv-Technik/Pattern-Plating) anstelle des sauren stromlosen Kupferbades ein alkalisches stromloses Kupferbad verwendet, so werden zwar nach der Abscheidung und einer Temperungsbehandlung bei 150°C haftfeste Kupferschichten auf der Polyimidfolie erhalten. Die Haftfestigkeit sinkt jedoch auf sehr kleine Werte (beispielsweise von 1,2 N/mm auf 0,4 N/mm im Schältestversuch), wenn die mit Kupferstrukturen versehene Polyimidfolie in eine Entwicklerlösung getaucht wird.

Als Folien ausgebildete, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyimidfolien mit Leiterzügen können in geeigneten Verfahren zu Stapeln miteinander verklebt werden. Eine doppelseitige oder Vier-Lagen-Schaltung kann auch auf einen starren Träger, beispielsweise eine Keramik- oder FR4-Platte (beispielsweise auch Leiterplatte) oder einen Siliziumträger geklebt werden. Man kann auch zwei, vier oder mehr nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mehrlagenschaltungen unter Verwendung einer unbeschichteten Polyimid-Zwischenlage aufeinanderkleben und das erhaltene Zwischenprodukt gegebenenfalls mechanisch bohren und auf herkömmliche Weise naßchemisch durchkontakteieren. Die Leiterzüge in den einzelnen Leiterzugebenen werden dann auf herkömmlichem Wege nach dem Bohren von Löchern durch den Stapel hindurch durch stromloses Metallisieren der Lochwände miteinander elektrisch verbunden.

#### Patentansprüche

25 1. Verfahren zur Abscheidung von gegen wäßrig-alkalische Lösungen resistent haftenden Metallschichten auf Polyimidoberflächen, insbesondere zur Erzeugung feinster Leiterzugstrukturen, mit folgenden wesentlichen Verfahrensschritten:

— Abscheiden einer ersten Metallschicht auf der Polyimidoberfläche durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels Glimmentladung,

30 — stromlos Abscheiden einer zweiten Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem sauer oder neutral eingestellten Metallisierungsbade.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Metallisierungsbades zur stromlosen Abscheidung zwischen 2 und 6 eingestellt wird.

35 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur stromlosen Metallabscheidung ein Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Palladium- oder Legierungsbad dieser Metalle eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Metallschicht eine Nickel/Bor-Legierung stromlos abgeschieden wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Metallschicht eine dünne Palladiumschicht und darauf als dritte Metallschicht eine Kupferschicht aus einem sauren oder neutralen Kupferbad stromlos abgeschieden werden.

40 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als erste Metallschicht eine Palladiumschicht abgeschieden wird.

45

50

55

60

65